

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87510

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 71/00

65/00

G 01 N 27/406

H 01 G 9/028

H 01 M 6/18

識別記号

LPZ

L NY

庁内整理番号

F I

C 08 L 71/00

65/00

H 01 M 6/18

8/02

10/40

技術表示箇所

LPZ

L NY

E

P

B

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平7-268064

(22)出願日

平成7年(1995)9月22日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 寺本 俊夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 石川 克広

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 プロトン伝導性高分子固体電解質

## (57)【要約】

【課題】 広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、基板、電極に対して密着性に優れ、脆くなく強度においても優れているプロトン伝導性高分子固体電解質を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子内に芳香族環または含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が250°C以上である重合体にスルホン酸基またはリン酸基を導入した重合体、ならびに(B) (イ) 相対湿度50%において10<sup>-3</sup> (s/cm) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体および(ハ) 0°C以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも1種の重合体を主成分とする、プロトン伝導性高分子固体電解質。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内に芳香族環または含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が250°C以上である重合体にスルホン酸基またはリン酸基を導入した重合体、ならびに

(B) (イ) 相対湿度50%において $10^{-5}$  (s/c m) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体および(ハ) 0°C以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも1種の重合体を主成分とする、プロトン伝導性高分子固体電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性高分子固体電解質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系で代用しようとする機運が高まっている。その第1の理由としては、例えば上記電気・電子材料に応用する場合のプロセシングの容易さであり、第2の理由としては、短薄軽少・大電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、導電膜を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、バーフルオロスルホン酸ポリマー、バーフルオロカルボン酸ポリマー、耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー [Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 7, p2490~2492 (1993), Polymer preprints, Japan Vol. 43, No. 3, p735~p736 (1994), Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 3, p730 (1993)]などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、溶媒に可溶であるため、これらポリマー溶液をキャスティングすることにより、基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できる。しかしながら、これら有機系ポリマーは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、高温(100°C付近)でプロトン伝導性のが低下してしまうこと、あるいは基板もしくは電極との密着性が充分満足のいくものとはいはず、上記電気電子材料などに応用するには種々

問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、基板、電極に対して密着性に優れるプロトン伝導性高分子固体電解質を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 分子内に芳香族環または含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が250°C以上である重合体にスルホン酸基またはリン酸基を導入した重合体、ならびに

(B) (イ) 相対湿度50%において $10^{-5}$  (s/c m) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体および(ハ) 0°C以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも1種の重合体を主成分とする、プロトン伝導性高分子固体電解質を提供するものである。

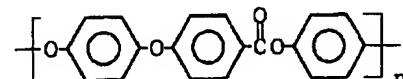
## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質を構成する重合体のうち、(A) 成分の前駆体として使用できる重合体は、分子内に芳香族環あるいは含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が250°C以上である重合体である。ここでいう耐熱温度とは、TG-DTA法により測定したTG曲線の第1重量減少温度(熱重量損失開始温度)のことである。この耐熱温度が250°C未満では、例えば燃料電池など比較的高温で使用する用途に応用する場合に、ポリマーの熱劣化などにより、長期信頼性に問題が生ずる恐れがあり好ましくない。

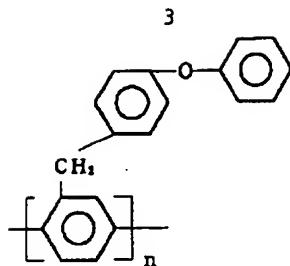
【0008】(A) 成分の前駆体として使用できる重合体としては、例えば芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリサルホン、芳香族ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリキナゾリンジオン、ポリベンズイミダゾール、ポリインドフェナジンなどが挙げられる。この中で特に好ましくは、下記(化1)、(化2)および(化3)で表される重合体である。

## 【0009】

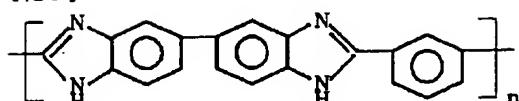
## 【化1】



## 【化2】



【化3】



【0010】(A)成分の前駆体の重合度(n)は特に制限はないが、通常、10～10,000であり、10未満では機械的強度が劣り問題となり、一方10,000を超えると溶剤への溶解性が悪くなるため、キャスティングなどの成形性に問題が生じる場合がある。

【0011】(A)成分は、上記前駆体に常法によりスルホン酸基あるいはリン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば側鎖型ポリパラフェニレン誘導体(PPBP)やポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などの芳香族環を有する重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる【Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 3, p730 (1993); Polymer preprints, Japan

10

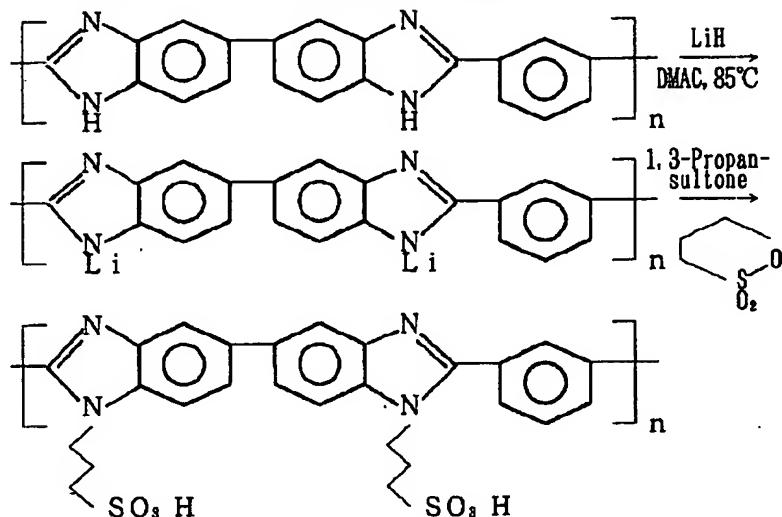
\*n Vol. 42, No. 3, p736 (1994); Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 7, p2490～2492 (1993)】。

【0012】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記(A)成分の前駆体である重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドのようなアミド系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200℃、好ましくは-10～100℃である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。なお、重合体を、フィルム状に成形したのち、フィルムをそのままスルホン化してもよい。

【0013】また、スルホン酸基を導入する方法としては、ポリベンズイミダゾールなどの含窒素環構造を有する重合体を、例えば水素化リチウムなどを用いて脱水素化したのち、1,3-プロパンスルトンのような環状硫酸エステルを用いてこの重合体中の2級アミンに反応させてアルキルスルホン化して得ることもできる【Polymer preprints, Japan Vol. 43, No. 3, p735 (1994)】。この反応式は、次の(化4)のとおりである。

20  
【0014】

【化4】

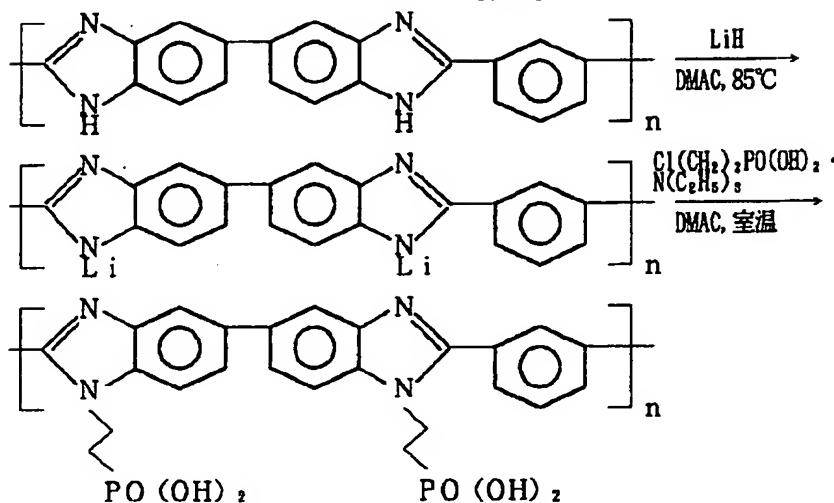


【0015】すなわち、このスルホン酸基導入の反応条件としては、例えば上記重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、水素化リチウムを20～120℃で、0.5～5時間反応させ、次いでプロパンスルトンを-10～80℃の温度で、数時間反応させてスルホン酸基を導入することなどが挙げられる。

【0016】一方、リン酸基を導入する方法としては、ポリベンズイミダゾールなどの含窒素環構造を有する重合体を、例えば水素化リチウムなどを用いて脱水素化したのち、2-クロルエチルリン酸のようなハロゲンとリン酸基を有するアルキル化合物を用いて、この重合体中の2級アミンと反応させてアルキルリン酸化して得るこ

とができる。この反応式は、次の(化5)のとおりである。

\* [0017]  
[化5]



【0018】すなわち、このリン酸基導入の反応条件としては、例えば上記溶剤に溶解した水素化リチウムとの反応生成物と、2-クロロエチルリン酸のアルキルアミン塩とを、-30～100°Cで、数時間攪拌させることなどが挙げられる。

【0019】このようにして得られるスルホン酸基導入重合体あるいはリン酸基導入重合体中のスルホン酸基量あるいはリン酸基量は、重合体を構成する1ユニットに対して、通常、0.05～3個、好ましくは0.3～1.0個である。0.05個未満では、プロトン導通性が上がりず、一方3個を超えると、基板、電極との密着性が悪くなる。

【0020】次に、本発明の(B)成分のうち、(イ)相対湿度50%において $10^{-1}$  (S/cm) 以上のプロトン導通性を示す重合体としては、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、バーフルオロスルホン酸ポリマーなどが挙げられる。この(イ)プロトン導通性を示す重合体を用いると、キャリアー密度は低下するが、移動度が向上するため、得られる電解質は、高いプロトン導通性を示すことができる。

【0021】また、(B)成分のうち、(ロ)1%以上の吸水率を示す重合体とは、JIS-K6911に基づいて測定した値で、1%以上の吸水率を有するか、あるいは水に溶解する重合体を意味する。このような(ロ)重合体としては、例えばポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド/ブチレンオキシド共重合体、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(共)重合体などのポリエーテル系重合体、スチレンスルホン酸系(共)重合体、ビニルスルホン酸系(共)重合体などのスルホン酸含有ポリマー、アクリル酸系(共)重合体、メタクリル酸系(共)重合体などのカルボン酸含有ポリマー、(メタ)アクリルア

ミド(共)重合体、アルキル(メタ)アクリルアミド(共)重合体などのアミド系ポリマー、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマー、脂肪族ポリアミドなどが挙げられる。この(ロ)重合体を用いると、高分子固体電解質中の水分量を適量含有させることができ、そのためプロトン導通性が向上する。

【0022】さらに、(B)成分のうち、(ハ)0°C以下のガラス転移温度を示す重合体としては、シリコンゴムなどのシロキサン結合を有する重合体、ブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアクリルモノマーを(共)重合したポリアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。この(ハ)重合体を用いると、高分子固体電解質が柔らかくなるため、プロトンの動きやすさが増し、その結果としてプロトン導通性が向上する。

【0023】(B)成分としては、上記(イ)～(ハ)から選ばれる少なくとも1種以上の重合体が使用される。好ましい(B)成分としては、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0024】(A)成分と(B)成分の重量割合は、通常、95/5～5/95、好ましくは90/10～20/80、さらに好ましくは80/20～30/70である。(A)成分の割合が95重量%を超えると、充分なプロトン導通性が得られないとともに、基板、電極への密着性が悪くなる。一方、(A)成分の割合が5重量%未満では、充分なプロトン導通性が得られない。

【0025】本発明のプロトン導通性高分子固体電解質には、(A)成分、(B)成分以外に硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0026】本発明のプロトン導通性高分子固体電解質

を調製するには、例えば(A)～(B)成分を共通溶剤に溶解してブレンドしたのち、キャスティングによりフィルム状に成形する方法、両成分をブレンドしたのち、圧力をかけて成形するなどの方法が挙げられる。ここで、共通溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

## 【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

## 【0028】プロトン伝導性の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー(HYP4192A)を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20°C、50°C、100°Cにてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

## 【0029】密着性

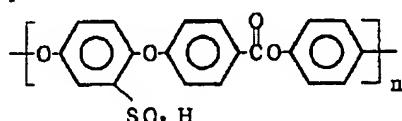
100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム試料を白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー(HYP4192A)を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度50°Cで界面の接触抵抗をCole-Coleプロットにより求めた。界面の接触抵抗が小さいほど、電極との密着性が優れている。後述する(A)成分であるS-1ポリマーの界面接触抵抗を基準として(比較例1)、各プロトン伝導性高分子固体電解質の界面接触抵抗を測定し、基準値の1/5以下の場合を密着性が良好、1/2を超える場合を不良とした。

## 【0030】参考例1

上記(化1)で示される重合体30.4gおよび濃硫酸300gを、内容積1リットルの三口フラスコに入れ溶解し、室温で48時間攪拌を行った。生成物から沈殿精製により溶媒と未反応硫酸を除去したのち、真空乾燥して目的とするスルホン化物を得た。構造解析の結果生成物は(化6)に示される物質で、スルホン酸基は構成ユニット1個あたり0.8個であった。この生成物を、S-1と称する。

## 【0031】

## 【化6】

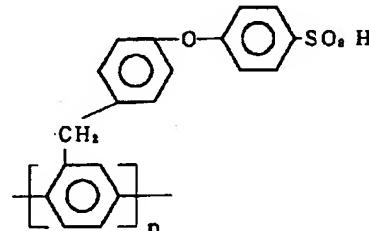


## 【0032】参考例2

上記(化2)で示される重合体25.6gおよび濃硫酸250gを、内容積1リットルの三口フラスコに入れ溶解し、室温で48時間攪拌を行った。生成物から沈殿精製により溶媒と未反応硫酸を除去したのち、真空乾燥して目的とするスルホン化物を得た。構造解析の結果、生成物は、(化7)に示される物質で、スルホン酸基は構成ユニット1個あたり0.8個であった。この生成物を、S-2と称する。

## 【0033】

## 【化7】

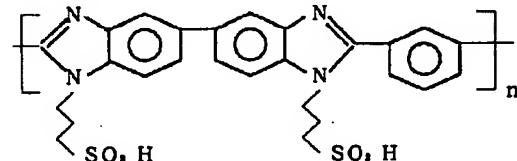


## 【0034】参考例3

内容積1リットルの3つ口フラスコに、上記(化3)で示される重合体を38.4gおよびジメチルアセトアミド700ccを加え、85°Cで攪拌溶解した。その後、水素化リチウムを7.7g加え、85°Cで2時間攪拌した。これに、1,3-プロパンスルトン12.2gを加え、室温で2時間攪拌した。ポリマー溶液をメタノールで沈殿精製し、溶媒、未反応低分子を除去した。構造解析の結果、生成物は(化8)に示される物質で、プロピルスルホン酸基は構成ユニット1個あたり0.65個であった。この生成物を、S-3と称する。

## 【0035】

## 【化8】

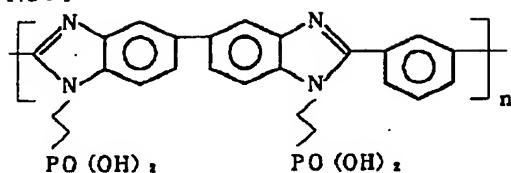


## 【0036】参考例4

2-クロルエチルリン酸10gを、室温でジメチルアセトアミド200ccに溶解したのち、トリエチルアミン7.7gを加え室温で2時間攪拌した(溶液Aと称する)。内容積300mlの3つ口フラスコに上記(化3)で示される重合体を4g入れ、ジメチルアセトアミド80ccを加え、85°Cで攪拌溶解した。その後、水素化リチウムを0.8g加え、85°Cで2時間攪拌した。これに、上記溶液Aを加え、室温で2時間攪拌した。ポリマー溶液をメタノールで沈殿精製し、溶媒、未反応低分子を除去した。構造解析の結果、生成物は(化9)に示される物質で、エチルリン酸基は構成ユニット1個あたり0.65個であった。この生成物を、P-4と称する。

【0037】

【化9】



【0038】実施例1～8、比較例1～5

上記参考例で得られた生成物【(A)成分】および \*10

\* (B) 成分を任意の割合で溶媒に溶解したのち、キャスティングにより白金上にフィルムを作成した。各フィルムのプロトン伝導性の測定結果および白金とフィルムとの密着性を表1～3に示す。本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を示し、かつ白金などの基板、電極に対して良好な密着性を有することが分かる。

【0039】

【表1】

	(A)成分 種類	(B)成分 種類	(A)/(B) 重量比	測定温度 (℃)	プロトン 伝導率 (S/cm)	密着性
実施例1	S-1	ポリオキシエチレン	70/30	20 50 100	$3 \times 10^{-2}$ $4 \times 10^{-2}$ $5 \times 10^{-2}$	良好
実施例2	S-2	〃	70/30	20 50 100	$4 \times 10^{-2}$ $3 \times 10^{-2}$ $5 \times 10^{-2}$	良好
実施例3	S-3	〃	70/30	20 50 100	$4 \times 10^{-2}$ $5 \times 10^{-2}$ $3 \times 10^{-2}$	良好
実施例4	P-4	〃	70/30	20 50 100	$2 \times 10^{-2}$ $1 \times 10^{-2}$ $1 \times 10^{-2}$	良好
実施例5	S-3	ポリエチレンイミン	70/30	20 50 100	$4 \times 10^{-2}$ $4 \times 10^{-2}$ $4 \times 10^{-2}$	良好

【0040】

【表2】

	(A)成分 種類	(B)成分 種類	(A)/(B) 重量比	測定温度 (℃)	プロトン 伝導率 (S/cm)	密着性
実施例 6	P-4	ポリエチ レンイミ ン	70/30	20	$1 \times 10^{-3}$	良好
				50	$9 \times 10^{-3}$	
				100	$9 \times 10^{-3}$	
実施例 7	S-3	ポリビニ ルアルコ ール	70/30	20	$3 \times 10^{-3}$	良好
				50	$4 \times 10^{-3}$	
				100	$3 \times 10^{-3}$	
実施例 8	P-4	-	70/30	20	$1 \times 10^{-3}$	良好
				50	$1 \times 10^{-3}$	
				100	$9 \times 10^{-3}$	

【0041】

\* \* 【表3】

	(A)成分 種類	(B)成分 種類	(A)/(B) 重量比	測定温度 (℃)	プロトン 伝導率 (S/cm)	密着性
比較例 1	S-1	-	100/0	20	$8 \times 10^{-3}$	不良
				50	$1 \times 10^{-3}$	
				100	$1 \times 10^{-3}$	
比較例 2	S-2	-	100/0	20	$9 \times 10^{-3}$	不良
				50	$1 \times 10^{-3}$	
				100	$1 \times 10^{-3}$	
比較例 3	S-3	-	100/0	20	$9 \times 10^{-3}$	不良
				50	$1 \times 10^{-3}$	
				100	$5 \times 10^{-3}$	
比較例 4	P-4	-	100/0	20	$9 \times 10^{-4}$	不良
				50	$9 \times 10^{-4}$	
				100	$8 \times 10^{-4}$	
比較例 5	-	ポリオキ シエチレ ン	0/100	20	$1 \times 10^{-4}$	不良
				50	$2 \times 10^{-4}$	
				100	$2 \times 10^{-4}$	

【0042】

【発明の効果】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れている。従って、一次電池用電解質、

二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	8/02		G 01 N 27/58	Z
10/40			H 01 G 9/02	3 3 1 G